

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication

1020020037428 A

number:

(43) Date of publication of application:

21.05.2002

(21) Application number: **1020000067400**

(71) Applicant: **SEO, JEONG SSANG**

number:

(72) Inventor: **BAE, JI EUN**

(22) Date of filing: **14.11.2000**

CHAE, JO SEOK

JUNG, GWANG SEOK

JUNG, SEONG MI

KIM, HO SEONG

LEE, JIN SEUNG

SEO, JEONG SSANG

YOON, SEON MI

(51) Int. Cl **B82B 3/00**

(54) CARBON NANOTUBE EXHIBITING PROPERTIES OF TEMPLATE OF POROUS ALUMINA FOR MAKING THE CARBON NANOTUBE

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a carbon nanotube exhibiting properties of semiconductor diode and a method for forming pores in nanoframe of porous alumina for making the carbon nanotube.

CONSTITUTION: The method comprises the steps of (i) forming pores having predetermined depths, which are regularly arranged in acidic electrolyte solution of constant temperature by two-step or multistep anode oxidizing process; (ii) continuously forming pores by varying a temperature of the electrolyte while maintaining the other conditions such as voltage and the type of electrolyte; (iii) further forming pores at the same temperature as the first temperature of the electrolyte; and (iv) repeating the steps (i) to (iii) to form pores having a shape that at least two pores having different diameters are connected together.

COPYRIGHT KIPO 2002

BEST AVAILABLE COPY

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7
B82B 3/00

(11) 공개번호 특2002-0037428
(43) 공개일자 2002년05월21일

(21) 출원번호 10-2000-0067400
(22) 출원일자 2000년11월14일

(71) 출원인 서정쌍
서울 구로구 구로6동 74-30 현대아파트 3동 1501호

(72) 발명자 서정쌍
서울 구로구 구로6동 74-30 현대아파트 3동 1501호
이진승
서울특별시 강남구 개포3동 주공아파트 706동 804호
김호성
서울특별시 동작구 사당2동 신동아아파트 106동 1105호
정성미
부산광역시 해운대구 우1동 대우마리나아파트 201동 501호
정광석
서울특별시 관악구 신림11동 196-78
배지은
경상북도 포항시 북구 두호동 산호그린아파트 2차 1504호
윤선미
인천광역시 강화군 양도면 삼홍리 599
채조석
전라남도 순천시 해룡면 농주리 458

(74) 대리인 윤동열
이선희

설사성수 : 있음

(54) 반도체 다이오드의 성질을 나타내는 탄소나노튜브 및 상기 탄소나노튜브의 제조를 위한 다공성 알루미나 나노튜브의 세공을 과는 방법

초록

본 발명은 다공성 알루미나 나노튜브의 제조에 있어서, 지름이 다른 세공을 과는 방법, 상기 나노튜브를 이용하여 반도체 다이오드 성질을 가진 탄소나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표. 1

도 1

색인에
탄소나노튜브

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 2단계 양극산화 방법으로 세공을 한 후 세공 크기를 확장하고, 다시 세공을 한 후 알루미나 나노틀의 모형이다. 이런 세공들이 규칙적으로, 이차원적으로 배열되어 있다.

도 2는 지름이 다른 두 세공이 과진 나노틀에 탄소나노튜브를 합성한 후 위와 아래를 가공하여 일정한 모양의 탄소나노튜브가 규칙적으로 배열된 모습의 모형이다. 나노튜브들은 이차원적으로 배열되어 있다.

도 3은 가운데 지름이 더 작은 탄소나노튜브이다.

도 4는 가운데 지름이 더 큰 탄소나노튜브이다.

도 5(a)는 2단계 양극 산화 후 찍은 알루미나 나노틀의 표면 SEM 사진으로 세공이 규칙적으로 배열되어 있음을 볼 수 있다. 도 5(b) 세공에 Co 등의 층매를 넣지 않고 아세틸렌을 흘려 만든 탄소나노튜브의 세공의 바닥 쪽에서 찍은 SEM 사진으로 군집한 지름의튜브가 만들어 졌음을 볼 수 있다. 튜브의 끝 부분을 보기 위하여 알루미늄과 산화층을 제거하였으며, 튜브를 둘러싸고 있던 알루미나가 제거되어 기울어진 튜브가 생겼다. 산화층이 제거되지 않은 상태에서는 탄소나노튜브는 나노틀에 수직하게 규칙적으로 배열되어 있다.

도 6은 지름이 다른 두 세공이 연속적으로 과진 나노틀에 제조된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 튜브가 합성된 나노틀을 구부려 자른 후 산에서 알루미나를 제거하여 두 다른 지름의 튜브가 접합된 부분을 찍은 사진으로, 산화층이 제거되어 작은 지름의 튜브가 구부려진 모습들도 보인다. 나노틀은 옥살산 용액에서 제조하였으며, 탄소나노튜브의 작은 지름은 약 29 nm이고 큰 지름은 약 60nm 정도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 기술

탄소나노튜브를 이용한 나노소자를 만들기 위해서는 우선 반도체 성질을 가진 탄소나노튜브를 제작하고, 이를 규칙적으로 배열할 수 있어야 할 것이다.

탄소나노튜브의 제작에 대한 신규한 기술로서 대한민국 특허출원 제99-0030697호는 플라즈마 화학기상증착법에 의한 고순도 탄소나노튜브의 대량합성 방법을 기술하고 있으나, 이는 고순도의 탄소나노튜브를 수직방향으로 정렬시켜 합성하는 것이 가능하기 때문에 고순도의 탄소나노튜브를 대량으로 합성할 수 있다는데 것으로 본 발명의 다이오드 성질을 갖는 것과 성질이 다르다.

탄소나노튜브는 나선형에 따라 금속성 및 반도체 성질을 나타낸다. 금속성과 반도체 성질을 가진 두 다른 튜브가 서로 연결된 경우 아론적인 계산에 의하면 연결된 부분에 의하여 정류(rectification) 작용이 생긴다고 알려져 있다[1]. 정류 작용은 반도체 다이오드가 나타내는 특징으로 지름이 다른 두 튜브가 서로 연결되는 경우 이를 튜브의 지름에 따라 반도체 다이오드와 같은 성질을 가질 것이다.

본 발명의 이러한 자름이 다른 튜브가 규칙적으로 배열된 탄소나노튜브의 제작을 위한 다공성 알루미나 나노틀의 제작에 있어서, 2단계 양극산화 (2-step anodization) 방법이 사용된다. 이러한 2단계 양극산화 방법은 양극산화방법을 응용한 것으로, 이를 이용하여 다공성 알루미나 나노틀(nanotemplate)을 제작하는 경우 균일한 자름의 세공(pore)들이 나노틀에 수직하게 규칙적으로 배열되며[2]. 이 나노틀에 탄소나노튜브를 합성하는 경우 균일한 자름의 탄소나노튜브들이 면에 수직하게 규칙적으로 배열된다[3]. 양극산화 방법은 욕설산, 인산, 황산 등의 산 전해질 용액에 얇은 알루미늄판을 양극 그리고 탄소전극 등을 음극으로 하여 직류를 흘려주는 일종의 전기 분해 방법이며, 이 때 알루미늄이 산화되어 알루미나가 되면서 알루미나 층에 세공이 파지는 것으로 공지되어 있다. 2단계 양극산화 방법은 얇은 알루미늄판을 장시간(10시간 이상) 동안 양극산화시켜 세공을 한 후 세공을 이루고 있는 산화층(알루미나 층)을 인산과 크롬산의 혼합 용액에 담가 모두 제거하고 다시 첫 번째 양극산화와 같은 조건에서 원하는 깊이의 세공을 파는 방법이다. 다단계 양극산화 방법은 세공을 파고 산화층을 제거하고 다시 세공을 파는 과정을 2번 이상 반복하는 방법으로 균일한 자름의 세공들이 규칙적으로 배열된 나노틀을 제조하는데 유용한 방법이다. 세공간의 간격은 양극산화 시킬 때 걸어주는 전압에 비례하며, 세공의 깊이는 양극 산화시키는 시간에 비례한다[4]. 세공의 자름은 인산 같은 산이나 수산화나트륨 같은 염기 용액에서 확장할 수 있다[5]. 이렇게 제조된 다공성 알루미나 나노틀에 아세틸렌 등의 탄화수소 기체를 흘려 탄소나노튜브를 합성하는 경우(화학기상증착법) 균일한 자름의 튜브들이 나노틀에 수직하게 규칙적으로 배열되며, 이 튜브는 여러 개의 벽(wall)이 있는 소위 다중벽 나노튜브(multi-wall nanotube)로 주로 금속성을 나타낸다. 탄소나노튜브를 나노소자 제작에 이용하기 위해서는 반도체 성질을 가져야 하며 이를 튜브 자체는 금속성을 나타내므로 나노소자 제작에 사용하기는 거의 불가능하다. 탄소나노튜브는 육각형 탄소고리가 서로 연결되어 튜브 형태를 이루고 있으나, 자름이 다른 두 탄소나노튜브가 서로 연결된 부분에는 육각형 외에 오각형과 칠각형의 탄소고리가 존재하며 이를 오각형과 칠각형의 탄소고리 때문에 접합부분의 전기 전도성이 떨어져 반도체 성질을 나타내리라 기대된다. 자름이 다른 두 탄소나노튜브가 서로 연결된 경우 연결된 부분의 반도체 성질로 인하여 이런 탄소나노튜브는 나노소자 제작에 유용할 것이다. 또한 본 발명의 알루미나 나노틀을 이용하여 탄소나노튜브를 제작하는 경우, 통상의 화학기상증착법과 달리 알루미나가 측면으로서 작용하기 때문에 나노틀의 세공 모양과 같은 모양의 탄소나노튜브가 세공 안에 만들어지는 특징을 가지고 있으며, 별개의 측면을 사용할 필요가 없다는 장점이 있다. 기존의 탄소나노튜브 제조 방법에는 한 튜브 내에 두 다른 자름의 튜브가 직선으로 연결된 모양의 튜브를 의도적으로 만드는 방법은 알려져 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 다공성 알루미나 나노틀에서 자름이 다른 여러개의 세공을 파는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기의 자름이 다른 세공이 연결된 다공성 알루미나 나노틀을 이용하여 둘 또는 그 이상의 자름이 다른 튜브가 연결된 모양의 탄소나노튜브를 제공하는 것이다.

발명의 주제 및 작용

본 발명은 다공성 알루미나 나노틀의 제조에서, 일정한 온도의 산 전해질 용액에서 2 단계 혹은 다단계 양극산화 방법으로 일정 깊이의 세공을 파는 단계: 이 후 전압, 전해질의 종류 등의 다른 조건을 일정하게 유지하면서 전해질의 온도를 달리하여 세공을 연속하여 파는 단계 또는 2 단계 혹은 다단계 양극산화 방법으로 한 세공을 상기와 다른 산이나 염기에서 확장시키는 단계: 세공을 확장하기 전 세공을 끓 때와 같은 조건에서 다시 세공을 파는 단계: 및 상기의 단계를 반복하여 자름이 다른, 여러 개의 연결된 세공을 파는 단계를 포함하는 알루미나 판에 둘 또는 그 이상의, 자름이 다른 세공이 연결된 모양의 세공을 파는 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 알루미나 판에 둘 또는 그 이상의, 자름이 다른 세공이 연결된 모양의 세공을 가진 나노틀에 관한 것이고, 상기의 나노틀을 이용하여 둘 또는 그 이상의, 자름이 다른 튜브가 연결된 모양의 탄소나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것이다.

우선 본 발명의 탄소나노튜브의 제작을 위한 다공성 알루미나 나노틀의 제작이 선행되어야 한다.

이러한 다공성 알루미나 나노틀은 다음의 세공확장방법 또는 전해질 온도 변화방법에 의해 두 개 이상의, 지름이 다른 세공을 갖는 나노틀로서 제조된다.

(a) 세공 확장 방법

황산, 욕살산, 인산 등의 전해질에서 다단계 양극 산화 방법으로 일정한 깊이의 세공을 끝 후 세공의 지름을 인산 또는 NaOH 용액에서 확장시킨다. 세공의 지름을 확장시킨 후 처음과 같은 조건에서 원하는 깊이의 세공을 다시 판다.

(b) 전해질의 온도 변화 방법

다른 방법으로는 일정 온도에서 2 단계 혹은 다단계 양극 산화 방법으로 일정 깊이의 세공을 끝 후 전해질의 온도를 다른 온도로 바꾼 후 재속하여 세공을 파는 방법을 사용할 수 도 있다. 주어진 조건에서 세공 지름의 크기는 양극산화 시 전해질의 온도가 높을수록 커진다. 전해질의 온도 변화 방법은 다른 두 지름이 반복되는 모양을 가진 나노튜브를 제조하는데 유용하다.

이 두 경우 모두 도 1과 같이 위와 아래의 지름이 다른 세공을 만들 수 있다. 참고로, 온도를 달리하는 방법에서는 나중 온도가 더 높은 경우 아래 세공의 지름이 더 클 것이다. 양극산화 시 절어주는 전압을 조절하여 세공간 간격을 조절하고, 전해질 용액의 온도를 조절하여 세공의 지름을 조절할 수 있다[4]. 양극산화 시키는 시간과 세공을 확장시킬 때 시간을 조절하므로 원하는 깊이와 지름을 가진 세공을 만들 수 있다. 확장하기 전 세공의 지름은 사용하는 전해질과 온도에 따라 매우 다양한 크기를 가진다. 황산, 욕살산, 인산 중 인산 전해질을 사용하는 경우 세공의 크기가 가장 크며, 황산 전해질을 사용하는 경우 세공의 지름은 매우 작으며, 0°C 황산의 경우 약 10 nm 정도이다.

이렇게 만든 나노틀에 아세틸렌 등의 탄화수소 기체를 열분해 시켜(화학기상증착법) 탄소나노튜브를 제조하는 경우 세공 벽의 알루미나가 촉매로 작용하여 세공 벽에 탄소나노튜브가 제조되며, 제조된 탄소나노튜브는 세공의 모양을 가진다[6] | 도 2, 5b, 6|. 참고로, 세공 바닥에 Co 등의 촉매를 침전시킬 필요가 없으며, 세공의 깊이가 깊은 경우 침전시 기더라도 촉매로 작용하지 못함이 알려졌다[6].

양극산화시 절어주는 전압, 전해질의 종류 그리고 전해질의 온도를 조절하여 원하는 지름의 세공을 파고, 세공을 확장하는 방법으로 세공을 확장한 후 다시 파는 경우 큰 지름과 작은 지름의 비율을 어느 범위 안에서 조절이 가능하다. 그러므로 이를 이용하여 다양한 지름의 비율을 가진 탄소나노튜브를 제조할 수 있으며, 이를 탄소나노튜브 중에는 금속성과 반도체 성질의 튜브가 연결될 때 나타나는 반도체 다이오드의 성질을 나타낼 것이다.

아세틸렌 등 탄화수소 기체를 흘려 탄소나노튜브를 합성한 후 나노틀에 남아 있는 금속 알루미나는 포화 $HgCl_2$ 용액에 담가 제거하고, 표면에 털인 탄소와 세공 아래의 산화층을 제거하는 경우 절연체인 알루미나 막막에 반도체 다이오드의 성질을 나타내는 탄소나노튜브들이 수직하게 규칙적으로 배열된 모양을 가진다| 도 2|. 윗면의 탄소 층과 세공 바닥의 산화층은 기계적인 연마나 또는 이온 에칭 방법으로 제거한다.

탄소나노튜브를 합성하기 전에 먼저 알루미나 층을 제거한 후 튜브를 합성하고 표면에 털인 탄소와 세공 아래의 산화층을 제거하는 방법과 알루미나 층을 제거하고 산성이나 염기성 용액에서 세공 바닥의 산화층을 제거하여 세공의 위 아래가 뚫린 막막 형태로 만들 후 탄소나노튜브를 합성하고 양쪽 표면의 탄소 층을 제거하는 방법을 사용할 수도 있다.

p-n 접합부의 성질을 가진 탄소나노튜브 제조p-n 접합부의 성질을 가진 탄소나노튜브 제조

두 다른 지름의 세공이 서로 연결된 모양의 세공을 파고, 그 나노틀에 탄소나노튜브를 합성하면 두 개 이상의, 지름이 다른 튜브가 서로 연결된 탄소나노튜브가 제조된다| 도 1 및 2|. 이를 튜브는 p-n 접합부의 성질을 가질 것이며, 트랜지스터를 제작하는데 이용될 수 있을 것이다.

p-n-p 혹은 n-p-n 접합부의 성질을 가진 탄소나노튜브 제조 p-n-p 혹은 n-p-n 접합부의 성질을 가진 탄소나노튜브 제조

가운데 부분과 양끝 부분의 자름이 다른 세공을 파고, 그 나노틀에 탄소나노튜브를 합성하면 탄소나노튜브 가운데 부분의 자름이 양끝 보다 작거나 혹은 큰 보양이 될 것이다[도 3 및 4]. 이를 튜브는 마치 p-n 접합부의 성질을 가진 두 개가 서로 연결된 모양으로 트랜지스터를 제작하는데 이용될 수 있을 것이다.

발명의 효과

본 발명의 방법으로 제작된 다공성 알루미나 나노틀을 이용하여 탄소나노튜브를 제작하는 경우 규칙적으로 배열된 다공성 알루미나 나노틀의 세공에 제작되므로 튜브의 상대적 위치를 정확히 알 수 있다[도 2]. 그러므로 탄소나노튜브를 서로 연결하여 탄소나노튜브를 이용한 나노소자를 용이하게 제작할 수 있을 것이다. 또한 본 발명의 나노틀의 세공의 자름을 원하는 대로 조정함으로써 자름이 다른 튜브들이 규칙적으로 연결된 탄소나노튜브를 제작할 수 있고, 상기 탄소나노튜브의 튜브간 연결부분이 타이오드 성질을 가짐을 이용하여 나노소자 제작에 유용하게 이용할 수 있다. 또한 본 발명의 나노틀을 이용하여 탄소나노튜브를 제작하는 경우 별개의 촉매를 사용할 필요가 없어 공정이 더욱 간단해지는 장점이 있다.

참조문헌

1. G. Treboux, P. Lapstun and K. Silerbrook, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1871.
2. H. Masuda and M. Satoh, Jpn. J. Appl. Phys., 35, (1996) L126.
3. J.S. Suh and J.S. Lee, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 2047.
4. J.W. Diggle, T.C. Downie, and C.W. Goulding, Chem. Rev. 69 (1969) 305.
5. D. AlMawlawi, N. Coombs, and M. Moskovits, J. Appl. Phys. 70 (1991) 4421.
6. J.S. Suh, J.S. Lee, G.H. Gu, G.S. Jeong, H. Kim, and J. Bae, Chem. Phys. Lett. in processing.

(57) 상술의 범위

청구항 1.

다공성 알루미나 나노틀의 제조에서,

일정한 온도의 산 전해질 용액에서 2단계 혹은 다단계 양극산화 방법으로 규칙적으로 배열된 일정 깊이의 세공을 파는 단계;

전압, 전해질의 종류 등의 다른 조건은 일정하게 유지하면서 전해질의 온도를 달리하여 세공을 연속하여 파는 단계;

처음과 같은 전해질의 온도에서 다시 세공을 파는 단계; 및

상기의 단계를 반복하여 자름이 다른 여러 개의 연결된 세공을 파는 단계

를 포함하는 알루미나 판에 두 개 이상의, 자름이 다른 세공이 연결된 모양의 세공을 파는 방법.

청구항 2.

다공성 알루미나 나노틀의 제조에서,

일정한 온도의 산 전해질 용액에서 2단계 혹은 다단계 양극산화 방법으로 규칙적으로 배열된 일정 간격의 세공을 파는 단계;

세공을 상기와 다른 산이나 염기에서 확장시키는 단계;

처음과 같은 조건에서 다시 세공을 파는 단계; 및

상기의 단계를 반복하여 지름이 다른 여러 개의 연결된 세공을 파는 단계

를 포함하는 알루미나 판에 두 개 이상의, 지름이 다른 세공이 연결된 모양의 세공을 파는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 전압을 조절하여 세공간의 간격을 조절하고, 사용하는 전해질의 종류를 조절하여 세공의 지름의 크기를 조절하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항의 방법에 의해 제조된, 알루미나 판에 두 개 이상의, 지름이 다른 세공이 연결된 모양의 세공을 가진 다공성 알루미나 나노틀.

청구항 5.

제 4 항의 다공성 알루미나 나노틀을 이용하여 제조된 두 개 이상의, 지름이 다른 뷰브가 연결된 모양의 탄소나노튜브.

청구항 6.

1) 제 4 항의 나노틀에 탄화수소 기체를 열분해시켜 탄소나노튜브를 합성하는 단계;

2) $HgCl_2$ 용액에 나노틀을 담구어 금속 알루미늄을 제거하는 단계; 및

3) 잇면의 탄소층과 세공 바닥의 산화층을 기계적인 연마 또는 이온 에роз방법으로 제거하는 단계

를 포함하는 제 5 항의 탄소나노튜브의 제조방법.

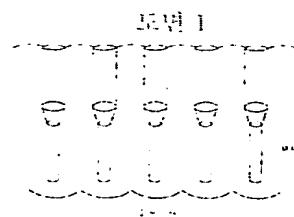
청구항 7.

제 6 항에 있어서, 각 단계의 순서를 임의로 바꾸어 탄소나노튜브를 제조하는 방법.

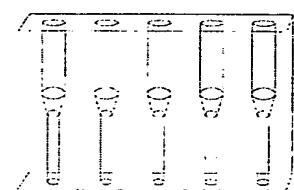
청구항 8.

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 세공 빙의 알루미나가 주제로 작용하여 별개의 축대를 사용하지 않는 방법.

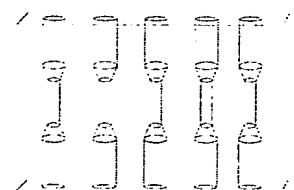
도면 1



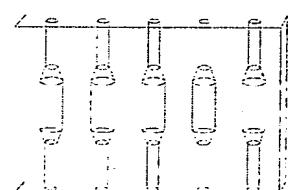
도면 2



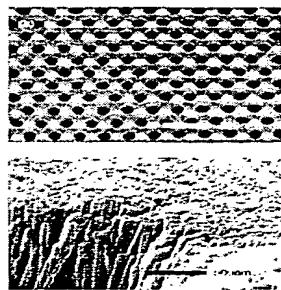
도면 3



도면 4



도면 5



도면 6



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox